

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-211080

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)10月23日

// C 23 C 22/73
C 25 D 11/366793-4K
7141-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 浸漬式リン酸亜鉛処理法

⑮ 特 願 昭59-68316

⑯ 出 願 昭59(1984)4月4日

⑰ 発 明 者 宮 本 智 志 寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
⑰ 発 明 者 長 谷 正 道 寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
⑱ 出 願 人 日本ペイント株式会社 大阪市大淀区大淀北2丁目1番2号
⑲ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

浸漬式リン酸亜鉛処理法

2. 特許請求の範囲

1. 金属表面を浸漬してリン酸亜鉛処理する方法において、該金属表面を陰極として2~10 A/dm² (金属表面)で10~60秒間直流電流を通電することを特徴とする方法。

2. 処理液に浸漬した直後の金属表面に通電を行なう上記第1項の方法。

3. 処理液より取出す直前の金属表面に通電を行なう上記第1項の方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は浸漬式リン酸亜鉛処理法の改良に関する。更に詳しくは、金属製品のエッジ部表面における耐食性能を向上せしめ得るリン酸亜鉛処理法に関する。

〔従来技術〕

近年、リン酸塩処理に関する各種改良、カチオ

ン型電着塗装の導入等によって、金属製品の塗装後の耐食性能は飛躍的に向上された。しかし、金属製品のエッジ部(特にバリの部分)から塗膜が短期間の間にフクレを生ずることが問題となっている。

〔発明の目的〕

本発明者らは上記事実にかんがみて鋭意検討を加えた結果、問題となっているエッジ部分を顕微鏡下に観察すると、当該エッジ部分先端においてはリン酸塩化成皮膜は付着しているが、電着塗膜、その他の塗膜は焼付時のフローによりほとんど付着していないことを確認した。かかる知見に基づき、当該エッジ部分の化成皮膜の改良について研究を進めた所、金属表面の浸漬式リン酸亜鉛処理時に金属表面を陰極として、エッジ部分を有する被処理物面全体に対し、所定電流値の直流電流を一定時間通電せしめると、エッジ部分には他の部分よりも大きな電荷がかかり、その結果エッジ部分には従来のリン酸亜鉛皮膜とは異なった皮膜が形成され、この皮膜はそれ自体でもって良好な耐

食性能を発揮することを発見した。

〔発明の構成、効果〕

かかる発見に基づいて本発明が完成されたのであって、その要旨は、金属表面を浸漬してリン酸亜鉛処理する方法において、該金属表面を陰極として $2 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ (金属表面、以下同様)で $10 \sim 60$ 秒間直流電流を通電することを特徴とする方法に存する。

なお、浸漬式リン酸塩処理中の金属表面に通電を行なうと、形成されるリン酸塩化成皮膜の耐食性能を向上せしめることは、従来公知である。例えば特公昭49-46220号、特開昭55-41930号が挙げられる。前者に開示の方法は、金属表面に交流電流を通電する。後者に開示の方法は、通常の浸漬処理後、金属表面に交流電流または直流電流(金属表面は陰極または陽極)を通電する。これらの従来技術によれば、通電処理を行わない通常の浸漬処理に比べ、形成皮膜の耐食性能は明らかに向上する。しかし、これらの従来技術においては、特に電流値に関しては、本発明

に比べて低い値が採用されている。例えば特開昭55-41930号においては、 $0.05 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ の電流値が採用されている。しかし、金属表面を陰極と特定して、これに直流電流を $2 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ で $10 \sim 60$ 秒間通電するということは、開示されていない。この場合、 2 A/dm^2 未満では金属表面の平面部では耐食性能が向上するものの、エッジ部は本発明による皮膜が形成されず、耐食性能の著しい向上は認められない。また、 10 A/dm^2 を越えるとエッジ部は本発明による皮膜により耐食性能は向上するが、平面部の塗膜密着性能が過剰のリン酸亜鉛皮膜形成のために低下する。通電時間が10秒に達しない場合は、エッジ部において本発明による皮膜が形成されず、60秒を越えると平面部の塗膜密着性能が低下する。

本発明方法においては、電流値および通電時間を上述の範囲内で設定することにより、金属表面のエッジ部には従来のリン酸亜鉛皮膜とは異なった皮膜が形成され、それ自体でもって耐食性能が

改善される。従来のリン酸亜鉛処理で得られる皮膜は、一般に塗装後の耐食性能の向上に寄与するものの、単独での耐食性能はそれを自体が多孔性であるためにほとんど期待できない。本発明によりエッジ部に形成される皮膜は、外観的には、平面部の灰白色リン酸亜鉛皮膜とは異なり、青黒色の皮膜であり、単独での耐食性能が優れている。従って、金属製品のエッジ部のように塗装されても焼付時の塗膜フローによりごくわずかに塗膜で被覆されるにすぎない部分における耐食性能が、本発明による処理によって向上する。よって、エッジ部分周辺の塗膜にフクレが生ずるのを満足に防止し得る。

通電を行わない通常の浸漬処理では、一般に $15 \sim 120$ 秒の処理時間が採用されるが、これに平行して本発明の通電処理を実施してよい。即ち、通常の浸漬処理中に部分的に通電処理を実施してよい。また、通常の浸漬処理の前後に直列的に付加して本発明の通電処理を実施してもよい。この場合には、通電処理と無通電処理を同浴また

は別浴で実施してよい。別浴で実施する場合には、その間に水洗処理が採用されてもよい。

通電処理における対極としての陽極は、例えばステンレス鋼(例、SUS304、316)、カーボンが挙げられる。金属表面の陰極と陽極との間の距離は、特に重要な要素ではない。

本発明方法におけるその他の条件は、従来公知の浸漬式リン酸亜鉛処理法に基づいて適宜選定されてよい。例えば、カチオン型電着塗装の前処理として当該リン酸亜鉛処理を実施するのであれば、処理液としては、Zn イオン $0.5 \sim 2 \text{ g/l}$ 、 PO_4 イオン $10 \sim 30 \text{ g/l}$ 、Mn イオン $0 \sim 2 \text{ g/l}$ 、Ni イオン $0 \sim 2 \text{ g/l}$ 、 NO_3 イオン $0 \sim 10 \text{ g/l}$ 、Cl $^-$ イオン $0 \sim 1 \text{ g/l}$ 、 NO_2 イオン $0.01 \sim 0.1 \text{ g/l}$ 、F イオン $0 \sim 3 \text{ g/l}$ を含む水溶液が使用されてよい。処理温度は $30 \sim 70^\circ\text{C}$ が適当である。処理液から取出した直後の金属表面に対して処理液をスプレーして、付着スラッジを金属表面から除去する処理を採用してもよい。化成処理後の金属表面は、次の

で常法に従い水洗、乾燥した後に電着塗装等公知の塗装処理に供すればよい。

金属表面としては、鉄鋼、亜鉛およびそれらの合金が挙げられる。

〔実施例〕

次に実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例1～3

清浄な鋼板を打抜き直径10mmでエッジ部分に約0.1mm程度のバリを有する孔を形成する。この試験片をリン酸亜鉛処理液(Zn イオン0.8g/l、PO₄ イオン14g/l、Ni イオン0.5g/l、NO₃ イオン3g/l、ClO₄ イオン0.5g/l、NO₂ イオン0.08g/l含み、全酸度17ポイント、遊離酸度0.9ポイント、トナー値1.5ポイントの水溶液)に浸漬し、52℃において第1表に示す条件にて無通電処理次いで連続して試験片を陰極としてカーボン電極を陽極とし直流通電処理する。その後試験片を水道水次いで脱イオン水で洗い、乾燥する。

8g/l、NO₃ イオン4g/l、ClO₄ イオン0.7g/l、NO₂ イオン0.06g/lを含み、全酸度17.5ポイント、遊離酸度0.9ポイント、トナー値2.0ポイントの水溶液)を使用し、第3表に示す条件にて直流通電処理次いで連続して無通電処理を行なう以外は、実施例1～3と同様に実施する。その結果を第3表に示す。

実施例8

異なる配合のリン酸亜鉛処理液(Zn イオン1g/l、PO₄ イオン14g/l、Mn イオン0.8g/l、SiF₆ イオン1g/l、NO₃ イオン4g/l、ClO₄ イオン0.7g/l、NO₂ イオン0.06g/lを含み、全酸度18.5ポイント、遊離酸度0.9ポイント、トナー値2.0ポイントの水溶液)を使用し、第3表に示す条件にて直流通電処理次いで連続して無通電処理を行なう以外は、実施例1～3と同様に実施する。その結果を第3表に示す。

比較例1

全体無通電処理120秒間を行なう以外は、実

得られるリン酸塩処理試験片をブロックイソシアネートを架橋剤とするアミン変性エポキシ樹脂カチオン型電着塗料(日本ペイント社製「パワートップU-30ブラック」)で膜厚20μに塗装し(電圧250V、通電時間3分)、180℃で30分間焼付ける。

得られる電着塗装試験片を塩水噴霧試験(JIS-Z-2371、35℃、2時間)→乾燥試験(60℃、2時間)→湿潤試験(50℃、相対湿度95%、4時間)を1サイクルとして100サイクルの腐食試験に付し、上記バリからの塗膜のフクレ幅を測定する。結果を第1表に示す。

実施例4～6

リン酸亜鉛処理において第2表に示す条件にて直流通電処理次いで連続して無通電処理を行なう以外は、実施例1～3と同様に実施する。その結果を第2表に示す。

実施例7

異なる配合のリン酸亜鉛処理液(Zn イオン1g/l、PO₄ イオン14g/l、Mn イオン0.

実施例1と同様に実施する。その結果を第4表に示す。

比較例2

全体無通電処理120秒間を行なう以外は、実施例7と同様に実施する。その結果を第4表に示す。

比較例3

全体無通電処理120秒間を行なう以外は、実施例8と同様に実施する。その結果を第4表に示す。

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3
処理条件			
無通電処理	90秒	110秒	100秒
通電処理	4A/dm ² , 30秒	10A/dm ² , 10秒	3A/dm ² , 20秒
化成皮膜			
皮膜量	2.5g/m ²	2.4g/m ²	2.4g/m ²
外観 (平面部)	灰白色、 均一緻密	灰白色、 均一緻密	灰白色、 均一緻密
外観 (エッジ部分)	青黒色	青黒色	青黒色
腐食試験 塗膜フレック	2mm	4mm	3mm

第2表

	実施例4	実施例5	実施例6
処理条件			
通電処理	4A/dm ² , 30秒	10A/dm ² , 10秒	3A/dm ² , 20秒
無通電処理	90秒	110秒	100秒
化成皮膜			
皮膜量	2.3g/m ²	2.3g/m ²	2.3g/m ²
外観 (平面部)	灰白色、 均一緻密	灰白色、 均一緻密	灰白色、 均一緻密
外観 (エッジ部分)	青黒色	青黒色	青黒色
腐食試験 塗膜フレック	1.5mm	2.5mm	2mm

第3表

	実施例7	実施例8
処理条件		
通電処理	4A/dm ² , 30秒	3A/dm ² , 20秒
無通電処理	90秒	100秒
化成皮膜		
皮膜量	2.4g/m ²	2.2g/m ²
外観 (平面部)	灰白色、 均一緻密	灰白色、 均一緻密
外観 (エッジ部分)	青黒色	青黒色
腐食試験 塗膜フレック	1.5mm	2mm

第4表

	比較例1	比較例2	比較例3
化成皮膜			
皮膜量	2.3g/m ²	2.4g/m ²	2.2g/m ²
外観 (平面部)	灰白色、 均一緻密	灰白色、 均一緻密	灰白色、 均一緻密
外観 (エッジ部分)	灰白色	灰白色	灰白色
腐食試験 塗膜フレック	8mm	8mm	8mm

